

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Patentschrift
⑪ DE 3524631 C2

⑳ Aktenzeichen: P 35 24 631.6-34
㉑ Anmeldetag: 10. 7. 85
㉒ Offenlegungstag: 16. 1. 86
㉓ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 1. 12. 88

⑤1 Int. Cl. 4:
H05B 3/14

C 08 L 27/12
C 08 L 27/16
C 08 J 5/18
C 08 J 5/12
B 32 G 27/28
B 32 B 7/02
C 09 D 3/78
C 09 D 5/24
C 08 J 7/00
B 29 C 71/04

DE 3524631 C2

BEST AVAILABLE COPY

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1
10.07.84 JP 59-143688

⑦3 Patentinhaber:
Daikin Industries, Ltd., Osaka, JP

⑦4 Vertreter:
Beetz sen., R., Dipl.-Ing.; Beetz jun., R., Dipl.-Ing.
Dr.-Ing.; Timpe, W., Dr.-Ing.; Siegfried, J., Dipl.-Ing.;
Schmitt-Fumian, W., Prof. Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte,
8000 München

⑦2 Erfinder:
Sako, Junichi, Takatsuki, Osaka, JP; Yagi, Toshiharu,
Takarazuka, Hyogo, JP

⑥6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

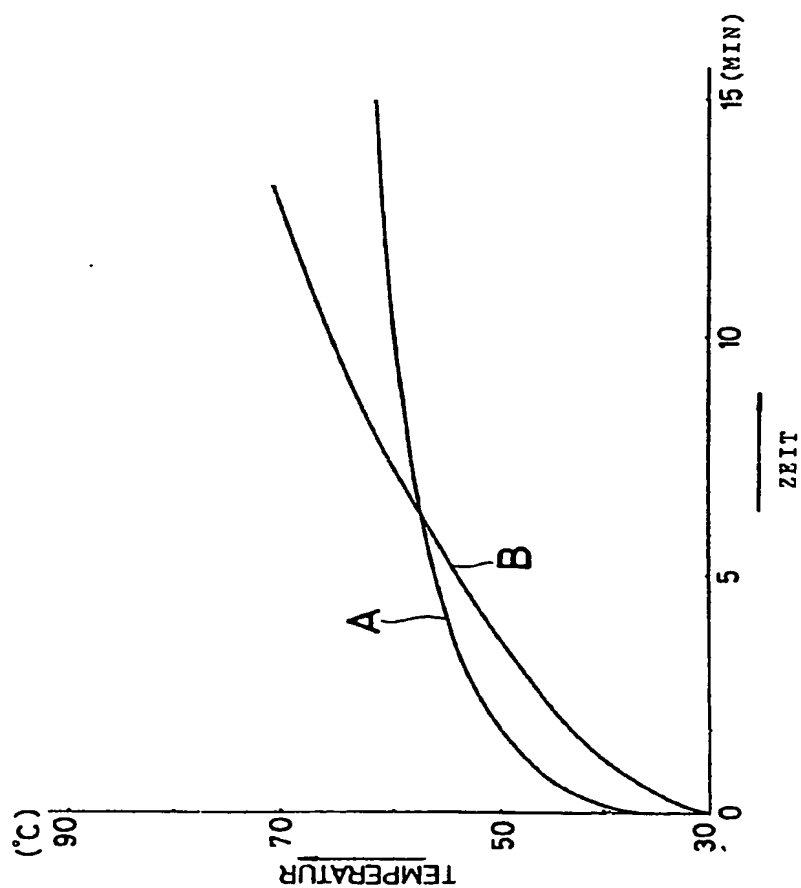
DE-OS 23 45 303
DE-B.: Kunststoff-Handbuch Band XI, Polyacetale,
Epoxidharze, fluorhaltige Polymerisate, Silicone
u.s.w. Carl Hanser Verlag, München 1917;

⑤4 Polymeres elektrisches Verbundheizelement

DE 3524631 C2

ZEICHNUNGEN BLATT 1

Nummer: 35 24 631
Int. Cl.⁴: H 05 B 3/14
Veröffentlichungstag: 1. Dezember 1988



Patentansprüche

1. Polymeres elektrisches Verbundheizelement mit einem positiven Temperaturkoeffizienten seines spezifischen Widerstands auf der Basis einer thermoplastischen Polymermatrix mit darin dispergiertem, elektrisch leitenden Kohlenstoff in einer Menge bis zu 15 Gew.-%, gekennzeichnet durch eine Zusammensetzung aus einem Vinylidenfluorid-Trifluorethylen-Copolymer mit 30–85 mol-% Vinylidenfluorid und 15–70 mol-% Trifluorethylen.
2. Polymeres Verbundheizelement nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Vinylidenfluorid-Trifluorethylen-Copolymer mindestens ein weiteres copolymerisierbares Monomer enthält.
3. Polymeres Verbundheizelement nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das copolymerisierbare Monomer unter Vinylfluorid, Tetrafluorethylen, Chlortrifluorethylen, Hexafluorpropylen und Perfluorvinylether ausgewählt wird.
4. Polymeres Verbundheizelement gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das copolymerisierbare Monomer 0,05–15 mol-% des Copolymers ausmacht.
5. Verwendung des polymeren Verbundheizelements nach einem der Ansprüche 1 bis 4 in Form eines Films.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein polymeres elektrisches Verbundheizelement und insbesondere ein polymeres Verbundheizelement, das einen raschen Widerstandsanstieg aufweist.

Es ist bekannt, daß das Einmischen von elektrisch leitendem Kohlenstoff in ein wärmebeständiges Polymer zu einem elektrischen Widerstandsheizelement führt. Da das Polymer in diesen elektrischen Widerstandsheizelementen als Matrixmaterial verwendet wird, ist das Element ausgezeichnet verarbeitbar und kann deshalb beispielsweise in Form eines Blatts oder eines Rohrs vorliegen. So wurden verschiedene Anwendungszwecke für diese Heizelemente entwickelt: Beispielsweise wird als Heizquelle in einer elektrischen Heizdecke ein elektrisches Widerstandsheizelement verwendet, das aus einer Zusammensetzung von Polytetrafluorethylen (PTFE) und darin dispergiertem elektrisch leitenden Kohlenstoff besteht. Dank seiner ausgezeichneten Eigenschaften, wie der Hitzebeständigkeit von Polytetrafluorethylen und der damit verbundenen Vermeidung von Unannehmlichkeiten, führt dieses elektrischen Widerstandsheizelement zu einer außerordentlich stabilen und verlässlichen elektrischen Heizdecke.

Jedoch ist die Änderung des auf das Volumen bezogenen spezifischen Widerstands eines herkömmlichen Heizelements in dem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 200°C außerordentlich klein.

Wird ein solches Heizelement als Heizquelle in einer elektrischen Heizdecke verwendet und ist die Leistungsdichte dieser Heizquelle groß, so wird die Heizdecke bei Einschalten des Stroms schnell heiß. Jedoch werden die Temperaturschwankungen (Schwankungsbereich der Heizquellentemperatur zur Zeit der Schalterregulierung) nach Erreichen einer vorbestimmten Temperatur groß, womit die Heizquelle für eine elektrische Heizdecke ungeeignet ist. Ist andererseits die Leistungsdichte der Heizquelle klein, so sind zwar die

Schwankungen auch gering, es dauert jedoch lange, bis die Heizdecke nach dem Einschalten warm wird.

Für eine elektrische Heizdecke ist ein Heizsystem mit einem raschen Widerstandsanstieg am besten geeignet. Dieses Heizsystem ist so bemessen, daß zuerst eine große Strommenge durchfließt (vorausgesetzt, das System wird zu Beginn leitend gemacht, um eine schnelle Erwärmung zu gestatten), während bei der normalen Betriebsdauer eine geringe Strommenge durchgeht und die Leistungsdichte abnimmt, wodurch die Schwankungen und folglich der Stromverbrauch vermindert werden.

Dank der Elektronik ist es nun leicht möglich, diese sich schnell erwärmenden Heizelemente durch elektrische Schaltungen zu regulieren, was jedoch eine Erhöhung der Herstellungskosten und des benötigten Kontrollraums mit sich bringt. Deshalb sind diese Heizelemente immer noch mangelhaft.

In der DE-OS 23 45 303 wird ein Verfahren zur Herstellung von elektrischen Widerstandskörpern mit positivem, nicht linearen Temperaturkoeffizienten des spezifischen Widerstands beschrieben, in dem das polymere Material, wie Polyolefine oder Copolymerisate aus Vinylidenfluorid und Tetrafluorethylen mit darin dispergiertem Ruß, wärmebehandelt wird, um durch eine Verminderung des Kohlenstoffgehalts eine Senkung des spezifischen Widerstands zu erreichen. Die so hergestellten Widerstandskörper haben jedoch bei Raumtemperatur immer noch einen sehr hohen spezifischen Widerstand. Im "Kunststoff-Handbuch", Bd. XI, S. 377, Carl-Hanser-Verlag, München 1971, wird angegeben, daß Copolymere von Trifluorethylen und Vinylidenfluorid zur Erzeugung dauerhafter und biegsamer Überzüge auf Metallen und Textilgeweben Anwendung finden.

Aufgabe der Erfindung war es, ein polymeres elektrisches Verbundheizelement mit einem positiven, nicht linearen Temperaturkoeffizienten des spezifischen Widerstands anzugeben, das einen möglichst raschen Widerstandsanstieg aufweist.

Die Aufgabe wird anspruchsgemäß gelöst durch ein polymeres elektrisches Verbundheizelement mit einem positiven Temperaturkoeffizienten seines spezifischen Widerstands auf der Basis einer thermoplastischen Polymermatrix mit darin dispergiertem, elektrisch leitenden Kohlenstoff in einer Menge bis zu 15 Gew.-%, das gekennzeichnet ist durch eine Zusammensetzung aus einem Vinylidenfluorid-Trifluorethylen-Copolymer mit 30–85 mol-% Vinylidenfluorid und 15–70 mol-% Trifluorethylen.

In einer bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform enthält das Vinylidenfluorid-Trifluorethylen-Copolymer mindestens ein weiteres copolymerisierbares Monomer.

Dieses copolymerisierbare Monomer kann unter Vinylfluorid, Tetrafluorethylen, Chlortrifluorethylen, Hexafluorpropylen und Perfluorvinylether ausgewählt werden.

Das copolymerisierbare Monomer macht 0,5–15 mol-% des Copolymers aus.

Im erfindungsgemäßen Heizelement mit raschem Widerstandsanstieg sind die Schwankungen während der normalen Betriebsdauer geringer, wodurch auch der Stromverbrauch und die Regulierung der elektrischen Schaltungen, die zu unnötig hohen Herstellungskosten führen, vermindert sind.

Die Abbildung zeigt den zeitlichen Verlauf der Temperaturkennlinie des erfindungsgemäßen Heizelements. Das im erfindungsgemäßen Verbundheizelement ver-

wendete Copolymer dient als Matrix für den elektrisch leitenden Kohlenstoff und besteht aus 30–85 mol-% Vinylidenfluorid und 15–70 mol-% Trifluorethylen, wobei es mindestens noch ein weiteres copolymerisierbares Monomer in einer Menge von 0,5 bis 15 mol-% enthalten kann. Dabei sind Copolymere aus drei Polymeren, d. h. Terpolymere, bevorzugt. Beispiele für copolymerisierbare Monomere sind Vinylfluorid, Tetrafluorethylen, Chlortrifluorethylen, Hexafluorpropylen und Perfluorvinylether.

Als elektrisch leitender Kohlenstoff wird Kohlenstoff aus der Ölverbrennung oder Acetylenreihe bevorzugt; es kann aber auch ein Gemisch von solchem elektrisch leitenden organischen Kohlenstoff und Graphit oder von elektrisch leitendem organischen Kohlenstoff und Kohlenstoffasern verwendet werden. Die Menge an elektrisch leitendem Kohlenstoff in dem Vinylidenfluorid-Trifluorethylen-Copolymer beträgt 5–15 Gew.-%, bezogen auf das eingesetzte Copolymer. Die Verwendung des kohlenstoffhaltigen Materials in einer Menge unter 3 Gew.-% führt zu einer Verschlechterung der elektrischen Leitfähigkeit des Heizelements. Das erfindungsgemäße Heizelement kann in Form eines Films, Rohrs oder Stabs vorliegen, wobei der Film bevorzugt ist. Das erfindungsgemäße polymere Verbundheizelement kann als solches als Heizquelle verwendet werden oder es wird mit herkömmlichen Kunststofffilmen, wie Polyester- oder Polypropylenfilmen, laminiert, um die Materialstärke zu verbessern. In diesem Fall ist es wünschenswert, die Oberflächen der Plastikfilme oder des Elements in herkömmlicher Weise zu behandeln, beispielsweise durch Coronarentladung oder Plasmabehandlung, um die Haftfähigkeit der beiden Komponenten zu verbessern.

Die Erfindung wird durch die Beispiele erläutert.

Beispiele 1 bis 6

10 Gew.-Teile Vinylidenfluorid-Trifluorethylen-Copolymere mit verschiedenem, in Tabelle 1 angegebenen Vinylidenfluoridgehalt und 1,1 Gew.-Teile elektrisch leitender Kohlenstoff (# 950 von Colombia Carbon Co. Ltd.) werden in 100 Gew.-Teilen Methyläthylketon dispergiert und in einem Becher mit 100 Gew.-Teilen Glasperlen mit einem Teilchendurchmesser von 3 bis 5 mm geschüttelt. Die Glasperlen werden dann abgetrennt, das Gemisch wird auf Glasplatten gegossen und darauf getrocknet, dann auf eine Temperatur von etwa 260°C unter Druck in einem elektrischen Ofen erhitzt, wobei polymere Verbundheizelemente in Form von dünnen Filmen erhalten werden. Der auf das Volumen bezogene spezifische Widerstand ρ_v der so hergestellten polymeren Verbundheizelemente wird bei 30 und 100°C bestimmt, das Verhältnis (K) dieses spezifischen Widerstands ρ_v bei 100°C zu dem bei 30°C wird berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

Beispiel	Vinylidenfluorid (mol-%)	spez. Widerstand ρ_v ($\Omega \cdot \text{cm}$) (30°C)	K
1	30	8,0	1,52
2	48	7,1	1,58
3	52	6,3	2,00
4	58	5,5	1,86
5	65	5,0	1,60
6	73	5,4	1,65

Vergleichsbeispiele 1 bis 3

Ein Trifluorethylen-Homopolymer (PTrFE), ein Vinylidenfluorid-Trifluorethylen-Copolymer (VDF-TrFE) mit 13 mol-% Vinylidenfluorid und 87 mol-% Trifluorethylen und ein Vinylidenfluorid-Homopolymer (PVDF) werden je mit 100 Gew.-Teilen Methyläthylketon und 1,1 Gew.-Teilen des in Beispiele 1 bis 6 verwendeten elektrisch leitenden Kohlenstoff versetzt. Die Gemische werden entsprechend Beispiel 1 90 min in einem Becher mit 100 Gew.-Teilen Glasperlen mit einem Teilchendurchmesser von 3–5 mm geschüttelt. Die Glasperlen werden entfernt, die Gemische werden auf Glasplatten gegossen und darauf getrocknet, dann bei einer Temperatur von etwa 260°C unter Druck in einem elektrischen Ofen erhitzt, wobei polymere Verbundheizelemente in Form von dünnen Filmen erhalten werden. Der auf das Volumen bezogene spezifische Widerstand ρ_v der so hergestellten polymeren Verbundheizelemente wird bei 30 und 100°C bestimmt, das Verhältnis K dieses spezifischen Widerstands ρ_v bei 100°C zu dem bei 30°C wird für jede Probe berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2

Vergleichsbeispiel	Heizelemente	spez. Widerstand ρ_v ($\Omega \cdot \text{cm}$) (30°C)	K
1	PTrFE	7,6	1,18
2	VDF (13%)	8,9	1,30
3	PVDF	3,0	1,00

Aus den Tabellen 1 und 2 ist ersichtlich, daß der Wert des spezifischen Widerstands ρ_v bei Verwendung eines Vinylidenfluorid-Trifluorethylen-Copolymers mit 30–85 mol-% Vinylidenfluorid als Matrixmaterial im Vergleich zu Polytrifluorethylen- oder Polyvinylfluorid-Homopolymeren oder dem Copolymer mit einem niederen Vinylidenfluoridgehalt mit der Temperatur deutlich ansteigt, was bedeutet, daß das erfindungsgemäße Heizelement einen positiven Temperaturkoeffizienten des spezifischen Widerstands aufweist. Außerdem ist die Differenz des spezifischen Widerstands ρ_v bei 30°C und dem bei 100°C groß.

Beispiele 7 bis 9

Tabelle 3 zeigt die Eigenschaften von erfindungsgemäßen polymeren Verbundheizelementen, wobei als Matrixmaterial ein Terpolymer von Vinylidenfluorid, Trifluorethylen und Hexafluorpropylen (HFP) verwen-

det wird. In den Beispielen 7 bis 9 enthält das Terpolymer Vinylidenfluorid und Trifluorethylen in einem Verhältnis von 1:1 und 10 Gew.-% darin dispergierten Kohlenstoff. Die in Tabelle 3 angegebenen Verbundheizelemente wurden gemäß Beispiel 1 hergestellt, die Bestimmung der Werte für den spezifischen Widerstand ρ_v bei 30 und 100°C sowie die Berechnung des Verhältnisses (K) des spezifischen Widerstands ρ_v bei 100°C zu dem bei 30°C erfolgte gemäß Beispiel 1.

Tabelle 3

Beispiel	VDF (mol.-%)	TrFE (mol.-%)	HFP (mol.-%)	K
7	47,5	47,5	5	2,10
8	46,5	46,5	7	2,60
9	45,0	45,0	10	1,70

Aus Tabelle 3 ist ersichtlich, daß die Terpolymeren der Beispiele 7 bis 9 einen positiven Temperaturkoeffizienten der Widerstandskennlinie aufweisen und daß die Differenz zwischen dem spezifischen Widerstand ρ_v bei Raumtemperatur (30°C) und dem bei 100°C groß ist.

In der Abbildung ist der zeitliche Temperaturanstieg des erfindungsgemäßen Verbundheizelements gemäß Beispiel 7 in der Kurve A dargestellt. Zum Vergleich zeigt die Kurve B den Temperaturanstieg eines Heizelements in Form eines Blattes, das aus einer Matrix von Polytetrafluorethylen (PTFE) und 30 Gew.-% des gemäß Beispiel 7 verwendeten, darin einheitlich verteilten elektrisch leitenden Kohlenstoffs besteht. Die Messungen an beiden Heizelementen wurden gleichzeitig und unter den gleichen Bedingungen durchgeführt: Jedes Heizelement in Form eines 10×10 cm großen und 30 µm dicken Blattes wurde auf beide Seiten mit 50 µm dicken Polyesterfilmen bedeckt; das so laminierte Heizelement wurde auf eine 20×20 cm große und 5 mm dicke Polytetrafluorethylen-Platte aufgebracht; auf dieses laminierte Heizelement wurde ein Chromel-Aluminel-Thermopaar zur Temperaturbestimmung angebracht, dann wurde das Thermopaar mit 10 Blatt Polytetrafluorethylen-Papier einer Dicke von je 500 µm zur Wärmeisolierung beschichtet (Polyflon Paper von Daikin Industries, Ltd.).

Aus der Abbildung ist ersichtlich, daß die erfindungsgemäßen Heizelemente aus dem Vinylidenfluorid-Trifluorethylen-Copolymer mit einem positiven Temperaturkoeffizienten ihres spezifischen Widerstands einen scharfen Temperaturanstieg aufweisen, im Vergleich zu den Heizelementen aus dem Polytetrafluorethylen-Copolymer, die keinen derart positiven Temperaturkoeffizienten des spezifischen Widerstands haben.

Beispiele 10 und 11

Tabelle 4 zeigt die Eigenschaften von zwei erfindungsgemäßen polymeren Verbundheizelementen aus einem Terpolymer, das auf beiden Seiten mit einem Polyesterfilm laminiert ist. Das eine Terpolymer besteht aus Vinylidenfluorid und Trifluorethylen im Verhältnis 1:1, und 5 mol.-% Hexafluorpropylen, das andere aus Vinylidenfluorid und Trifluorethylen im Verhältnis 1:1 und 1 mol.-% Perfluorvinylether (PFVE). Die polymeren Verbundheizelemente der Tabelle 4 wurden gemäß Beispiel 1 hergestellt, die Bestimmung des spezifischen Wi-

derstands ρ_v bei 30 und 100°C sowie die Berechnung des Verhältnisses (K) dieses spezifischen Widerstands ρ_v bei 100°C zu dem bei 30°C erfolgten gemäß Beispiel 1.

Tabelle 4

Beispiel	Copolymerisierbares Monomer	Copolymerisierbares Monomer (mol.-%)	K
10	HFP	5	2,05
11	PFVE	1	1,80

Aus Tabelle 3 und 4 ist ersichtlich, daß sich der positive Temperaturkoeffizient des spezifischen Widerstands der Heizelemente der Beispiele 10 und 11 kaum verschlechtert, wenn das Terpolymer des Elements auf beiden Seiten mit einem Polyesterfilm laminiert ist.

Beispiele 12 bis 14

Tabelle 5 zeigt die Eigenschaften von erfindungsgemäßen polymeren Verbundheizelementen, die verschiedene Mengen an elektrisch leitendem Kohlenstoff enthalten. Die Heizelemente der Beispiele 12 bis 14 bestehen aus einem Vinylidenfluorid-Trifluorethylen-Copolymer mit 52 mol.-% Vinylidenfluorid und 48 mol.-% Trifluorethylen und den in Tabelle 5 angegebenen Mengen an darin vermischten elektrisch leitenden Kohlenstoff. Die polymeren Verbundheizelemente der Tabelle 5 wurden gemäß Beispiel 1 hergestellt, die Bestimmung des spezifischen Widerstands ρ_v bei 30°C und 100°C sowie die Berechnung des Verhältnisses (K) des spezifischen Widerstands ρ_v bei 100°C zu dem bei 30°C wurden gemäß Beispiel 1 durchgeführt.

Tabelle 5

Beispiel	Kohlenstoffmenge (Gew.-%)	K
12	5	1,60
13	8	1,90
14	15	1,65

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

1/5/1 (Item 1 from file: 351)
DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2006 Thomson Derwent. All rts. reserv.

004518915

WPI Acc No: 1986-022259/ 198604

XRAM Acc No: C86-009196

XRPX Acc No: N86-016290

Composite polymeric heating element - made from polyvinylidene
fluoride-trifluoroethylene copolymer and electrically conductive
carbon

Patent Assignee: DAIKIN IND LTD (DAIK)

Inventor: SAKO J; YAGI T

Number of Countries: 003 Number of Patents: 004

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 3524631	A	19860116	DE 3524631	A	19850710	198604 B
JP 61022590	A	19860131	JP 84143688	A	19840710	198611
US 4636331	A	19870113	US 85753564	A	19850710	198705
DE 3524631	C	19881201				198848

Priority Applications (No Type Date): JP 84143688 A 19840710

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

DE 3524631 A 15

Abstract (Basic): DE 3524631 A

A composite polymeric heating element is made from a
vinylidene

fluoride/tri-fluoroethylene copolymer contg. 30-85 mol. %
CH₂=CF₂ and

15-70 mol.% CHF=CF₂, and 3-35 wt.%, esp. 5-20 wt.% (w.r.t.
copolymer of

an electrically conductive carbon additive.

Specifically, the vinylidene fluoride/trifluoroethylene
copolymer

may contain at least one further copolymerisable monomer such
as vinyl

fluoride, tetrafluoroethylene, chlorotrifluoroethylene or
hexafluoropropylene, esp. in an amt. of 0.05-15 mol.%.

USE/ADVANTAGE - The composites have rapid heating
characteristic

and a positive temp. coefft. in the resistance curve. They can
easily

be processed into sheets, tubes, films, etc.. Films may be
laminated

e.g. to polyester or polypropylene film (pref. after exposure
to corona

discharge to improve interlaminar adhesion) to improve the
strength.

The film prods. are useful e.g. in the prodn. of electric
heating

blankets.

0/1

Title Terms: COMPOSITE; POLYMERISE; HEAT; ELEMENT; MADE;
POLYVINYLIDENE;

FLUORIDE; TRI; FLUOROETHYLENE; COPOLYMER; ELECTRIC; CONDUCTING;
CARBON

Derwent Class: A14; A85; P73; X25; X27

International Patent Class (Additional): B29C-071/04; B32B-007/02;
B32B-027/28; C08J-003/18; C08J-005/18; C08J-007/00; C08K-003/04;
C08L-027/12; C09D-003/78; C09D-005/24; H01B-001/06; H01C-007/02;
H05B-003/14

File Segment: CPI; EPI; EngPI

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.